

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Н.Ф.Фаткуллин

Метод проекционных операторов

Цванцига - Мори:

Обобщённое уравнение Ланжевена.

(Учебное пособие)

Казань 1999

Печатается по решению Редакционно-издательского совета физического факультета

**Н.Ф.Фаткуллин** Метод проекционных операторов Цванцига - Мори: Обобщённое уравнение Ланжевена. Учебное пособие, Казань 1999, 54с.

Метод проекционных операторов Цванцига – Мори (Цванциг 1961, Мори 1965), приводящий к обобщённому уравнению Ланжевена, является общим и универсальным методом получения кинетических уравнений. В последние два десятилетия он становится стандартным методом исследования практически во всех областях физики конденсированных сред, в которых взаимодействия не малы и нет возможности использовать методы, основанные на теории возмущений.

Между тем, в русскоязычной учебной литературе методу проекционных операторов Цванцига - Мори уделено явно недостаточное внимание. Для компенсации этого обстоятельства написано данное пособие, представляющее достаточно систематическое изложение основ метода и некоторых его приложений. Образовательный минимум читателя примерно соответствует знаниям студента, освоившего стандартную программу 3,5 курсов физических факультетов университетов независимо от специализации.

Содержание пособия неоднократно использовалось автором при чтении спецкурсов «Физическая кинетика», «Релаксация в сложных системах», оно может быть полезным дополнением к общим курсам «Физика жидкостей», «Статистическая физика», «Неравновесная термодинамика». Рекомендуются студентам старших курсов, магистрантам, аспирантам и научным сотрудникам, желающим ознакомиться с основами метода.

**Рецензент:**

Аминов Л.К., д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической физики КГУ.

© Физический факультет Казанского государственного университета, 1999.

## Оглавление

### Глава 1. Общие сведения.

<b>1.1 Общие положения формализма Лиувилля</b> .....	4
1.1.1. Классическое пространство Лиувилля.....	4
1.1.2. Супероператор Лиувилля (Лиувиллиан).....	8
1.1.3. Представление Гейзенберга и представление Шредингера.....	11
<b>1.2 Вывод кинетических уравнений</b> .....	14
1.2.1. Операторы проектирования.....	14
1.2.2. Операторные тождества Кубо.....	18
1.2.3. Обобщённое уравнение Ланжевена.....	19
1.2.4. Обобщение на квантовые системы.....	37
<b>1.3 Некоторые примеры</b> .....	39
1.3.1. Броуновское движение.....	39
1.3.2. Марковское приближение: общий случай.....	44
1.3.3. Простой пример немарковского поведения.....	47
<b>Литература</b> .....	54

## Глава 1. Общие сведения.

### 1.1 Общие положения формализма Лиувилля.

#### 1.1.1. Классическое пространство Лиувилля.

Рассмотрим классическую систему  $N$  частиц. Совокупность  $6N$  обобщённых координат и импульсов  $\Gamma \equiv \{Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}, P_1, P_2, \dots, P_{3N}\}$  задаёт динамическое состояние системы при механическом описании и может рассматриваться как точка  $6N$  мерного фазового пространства  $\Phi$ . Любому физическому свойству нашей системы соответствует некоторая функция обобщённых координат и импульсов  $A(\Gamma) \equiv A(Q_1, \dots, Q_{3N}, P_1, \dots, P_{3N})$ , т.е. функция, заданная на фазовом пространстве  $\Phi$ . Математически во многих отношениях удобно функции  $A(\Gamma)$ , называемые иногда наблюдаемыми, рассматривать как комплекснозначные. От наблюдаемых, как правило, требуется бесконечная дифференцируемость почти всюду на  $\Phi$ .

Обозначим множество всех наблюдаемых через  $\mathbf{L}$ . Множество  $\mathbf{L}$  можно рассматривать как бесконечномерное линейное пространство над полем комплексных чисел. Действительно, если  $A(\Gamma), B(\Gamma) \in \mathbf{L}$ , то  $A(\Gamma) + B(\Gamma) \in \mathbf{L}$ . Если  $\alpha$  - комплексное число и  $A(\Gamma) \in \mathbf{L}$ , то  $\alpha A(\Gamma) \in \mathbf{L}$ . Можно указать любое число линейно-независимых функций, например, наборы полиномов различных степеней, поэтому размерность  $\mathbf{L}$  бесконечно большая. Более того, поскольку произведение  $A(\Gamma) \bullet B(\Gamma) \in \mathbf{L}$ , если  $A(\Gamma), B(\Gamma) \in \mathbf{L}$ , то пространство  $\mathbf{L}$  является бесконечномерной коммутативной алгеброй над полем комплексных чисел.

Таким образом, физические величины  $A(\Gamma)$  могут рассматриваться как вектора пространства  $\mathbf{L}$ . На пространстве  $\mathbf{L}$  можно многими способами определить операцию скалярного произведения двух векторов.

Наиболее естественным способом с точки зрения статистической физики является следующий. Результаты любых экспериментальных измерений свойств макроскопических систем дают сведения о некоторых, зависящих от типа конкретного эксперимента, корреляционных функциях. Среди всех типов корреляционных функций простейшими являются равновесные бинарные корреляционные функции двух физических величин  $A^*(\Gamma)$  и  $B(\Gamma)$ , определяемые соотношением:

$$\langle A(\Gamma)|B(\Gamma)\rangle \equiv \langle A^*(\Gamma)B(\Gamma)\rangle_{eq} = \int d\Gamma A^*(\Gamma)B(\Gamma)\rho_{eq}(\Gamma) \quad (1.1)$$

где  $\rho_{eq}(\Gamma) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta H(\Gamma)\}$  – равновесная функция распределения Гиббса,  $\beta = (kT)^{-1}$  – обратная температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $Z = \int d\Gamma \exp\{-\beta H(\Gamma)\}$  – классическая статистическая сумма (или статистический интеграл),  $H(\Gamma)$  – гамильтониан рассматриваемой системы, полагаемый заданной вещественной функцией из пространства  $\mathbf{L}$ ,  $A^*(\Gamma)$  – функция, комплексно сопряжённая к  $A(\Gamma)$ .

Отметим, что во всех физически интересных ситуациях свойства гамильтониана  $H(\Gamma)$  таковы, что соотношение (1.1) может считаться определённым на всех парах векторов из  $\mathbf{L}$  без существенного ограничения самого пространства  $\mathbf{L}$ .

Корреляционную функцию  $\langle A^*(\Gamma)B(\Gamma)\rangle_{eq}$  можно рассматривать как скалярное произведение  $\langle A|B\rangle$  двух векторов  $A(\Gamma), B(\Gamma) \in \mathbf{L}$ .

Действительно, легко проверить справедливость следующих соотношений, определяющих скалярное произведение на комплексных пространствах:

1.  $(\langle A|B\rangle)^* = \langle B|A\rangle$

2. Если  $B = \alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2$ , то

$$\langle A|B \rangle = \alpha_1 \langle A|B_1 \rangle + \alpha_2 \langle A|B_2 \rangle \quad (1.2)$$

3.  $\forall A(\Gamma) \neq 0 \quad \langle A|A \rangle > 0$ .

*Упражнения.*

1. Пусть гамильтониан системы имеет стандартный вид

$$H(\Gamma) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U(\vec{r}_{ij}),$$

где  $\vec{p}_i$  – импульс  $i$ -ой частицы,  $U(\vec{r}_{ij})$  – потенциальная энергия взаимодействия частиц с номерами  $i$  и  $j$ . «Пробная» частица – одна из частиц системы. Пусть  $p^\alpha$  – проекция импульса «пробной» частицы на ось  $\alpha$ . Показать, что

$$\langle p^\alpha | p^\alpha \rangle = mkT$$

$$\langle \vec{p} | \vec{p} \rangle = 3mkT, \quad \langle \vec{p} | \vec{p} \rangle \equiv \langle p_x | p_x \rangle + \langle p_y | p_y \rangle + \langle p_z | p_z \rangle$$

2. Пусть  $\vec{r}$  – радиус – вектор «пробной» частицы. Показать, что

$$\langle \vec{r} | \vec{r} \rangle = R^2, \quad R - \text{радиус инерции всей системы (предполагается, что система состоит из идентичных частиц и центр масс совпадает с началом координат); } \langle \vec{r} | \vec{r} \rangle = \langle x | x \rangle + \langle y | y \rangle + \langle z | z \rangle.$$

3. Показать, что

$$\langle x^\alpha | x^\beta \rangle = \frac{1}{3} R^2 \delta_{\alpha \beta}$$

$$\langle p^\alpha | p^\beta \rangle = mkT \delta_{\alpha \beta}$$

$$\langle x^\alpha | p^\beta \rangle = 0$$

4.  $\left\langle \frac{mv^2}{2} \left| \frac{mv^2}{2} \right. \right\rangle = \frac{15}{4} (mkT)^2$

5.  $\left\langle \vec{p} \left| \frac{mv^2}{2} \right. \right\rangle = 0$

Пространство функций  $\mathbf{L}$ , в котором определено скалярное произведение соотношением (1.1), называется пространством Лиувилля. С математической точки зрения пространство Лиувилля может рассматриваться как пример коммутативной нормированной алгебры, обладающей всеми свойствами гильбертова пространства.

Любая функция из  $\mathbf{L}$  является вектором пространства Лиувилля. По аналогии с квантово-механической терминологией и обозначениями, предложенными П.Дираком, можно определить «бра» - векторы  $\langle A | \equiv A^*(\Gamma)$  и «кет» - векторы  $| B \rangle \equiv B(\Gamma)$ . Скалярное произведение можно рассматривать как произведение «бра» - вектора на «кет» - вектор  $\langle A | B \rangle$ .

### 1.1.2 Супероператор Лиувилля (Лиувиллиан).

Состояние системы при статистикомеханическом описании задаётся функцией распределения  $\rho(\Gamma, t)$  на фазовом пространстве  $\Phi$ . Функция  $\rho(\Gamma, t)$  параметрически зависит от времени  $t$  и определяет плотность вероятности в момент времени  $t$  исследуемой системе иметь обобщённые координаты и импульсы, соответствующие точке  $\Gamma$  фазового пространства  $\Phi$ .

Состояние системы эволюционирует со временем, удовлетворяя уравнению Лиувилля:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\Gamma, t) = \{H ; \rho\} \quad (1.3)$$

где

$$\{A(\Gamma); B(\Gamma)\} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial A}{\partial Q_i} \frac{\partial B}{\partial P_i} - \frac{\partial A}{\partial P_i} \frac{\partial B}{\partial Q_i} \right)$$

- скобка Пуассона.

Функция распределения  $\rho(\Gamma, t) \in \mathbf{L}$ . Рассмотрим произвольную функцию  $A(\Gamma) \in \mathbf{L}$ . Операция взятия скобки Пуассона линейна по каждому аргументу, поэтому оператор  $\hat{L}$ , определённый на  $\mathbf{L}$ , как

$$\hat{L} \equiv i\{H; \dots\}, \quad (1.4a)$$

является линейным.

Уравнению (1.3) можно придать форму уравнения Шредингера путём умножения на мнимую единицу  $i$  обеих частей уравнения (1.3):

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\rho(t)\rangle = \hat{L} |\rho(t)\rangle \quad (1.4)$$

Линейный оператор  $\hat{L}$  называется супероператором Лиувилля или Лиувиллианом системы. Отметим, что термин «супероператор» используется для единообразия терминологии при обобщении на квантово-механические системы. В этом случае пространство Лиувилля оказывается множеством операторов, действующих на гильбертовом пространстве, определяемом волновыми функциями системы. Тогда  $\hat{L}$  является оператором, действующим на операторном пространстве. Для подчёркивания этого обстоятельства используется приставка «супер».

Линейный оператор  $\hat{L}$  является эрмитовым, или самосопряжённым, оператором, действующим в пространстве Лиувилля.

Действительно, рассмотрим скалярное произведение

$$\langle A | \hat{L} B \rangle \equiv \int d\Gamma A^*(\Gamma) i\{H; B\} \rho_{eq}(\Gamma) \quad (1.5)$$

Пользуясь определением для скобки Пуассона (разъяснение к соотношению (1.3)) и тем, что  $\rho_{eq}$  зависит только от гамильтониана системы, легко убедиться в справедливости соотношения:

$$\{H(\Gamma); B(\Gamma)\} \rho_{eq}(H(\Gamma)) = \{H; B \rho_{eq}\} \quad (1.6)$$

Подставляя это равенство в правую часть соотношения (1.5), и принимая во внимание, что  $\rho_{eq}(\Gamma)$  достаточно быстро убывает на



границах фазового пространства, получаем после интегрирования по частям:

$$\langle A | \hat{L} B \rangle = - \int d\Gamma i \{H; A^*\} B \rho_{eq}(\Gamma) \quad (1.7)$$

Гамильтониан системы  $H(\Gamma)$  всегда является вещественнозначной функцией. Это позволяет записать правую часть равенства (1.7) в виде:

$$\langle A | \hat{L} B \rangle = \int d\Gamma (i \{H; A\})^* B \rho_{eq}(\Gamma) \quad (1.8)$$

Напомним, что эрмитово сопряжённый оператор  $\hat{L}^+$  к оператору  $\hat{L}$  должен удовлетворять равенству

$$\langle A \hat{L}^+ | B \rangle = \langle A | \hat{L} B \rangle \quad (1.9)$$

для любых функций  $A(\Gamma)$  и  $B(\Gamma)$  из  $\mathbf{L}$ .

Из этого определения и равенства (1.8) видно, что  $\hat{L} = \hat{L}^+$ , т.е. супероператор  $\hat{L}$  является эрмитово сопряжённым самому себе, т.е. эрмитовым (в физической литературе, как правило, не делается различия между эрмитовыми и самосопряжёнными операторами).

### 1.1.3 Представление Гейзенберга и представление Шрёдингера.

Формализм классического пространства Лиувилля, как уже отмечалось, основан на формальной аналогии между классической статистической механикой и квантовой механикой. Как известно, в квантовой механике особое внимание уделяют двум основным представлениям: Шрёдингера и Гейзенберга, аналоги которых имеются и в рамках классического формализма пространства Лиувилля.

В представлении Шрёдингера состояние системы  $\rho(\Gamma, t)$ , вообще говоря, зависит от времени, удовлетворяя уравнению Лиувилля (1.4). Если внешние воздействия на систему отсутствуют, то её гамильтониан  $H(\Gamma)$  не

зависит от времени. Поэтому не зависит от времени и супероператор Лиувилля  $\hat{L}$ , что позволяет решение уравнения (1.4) представить как:

$$\rho(\Gamma, t) = \exp\{-i\hat{L}t\}\rho_0(\Gamma) \quad (1.10)$$

где

$$\exp\{-i\hat{L}t\} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \hat{L}^n \quad (1.10a)$$

$\rho_0(\Gamma)$  - функция распределения системы в момент времени  $t=0$ .

Экспоненциальный оператор (супероператор)  $\exp\{-i\hat{L}t\}$  описывает изменение со временем состояния системы и носит название супероператора эволюции или пропагатора.

*Упражнение.*

*Убедиться, что равновесное состояние системы не изменяется под действием  $\exp\{-i\hat{L}t\}$ .*

Функции  $A(\Gamma)$  на фазовом пространстве, описывающие физические величины, не меняются со временем. Экспериментально наблюдаемые свойства физической системы являются средними значениями  $A(\Gamma)$  при распределении  $\rho(\Gamma, t)$ :

$$\langle A(t) \rangle = \int d\Gamma A(\Gamma) \rho(\Gamma, t) \quad (1.11)$$

Если система не находится в равновесном состоянии,  $\langle A(t) \rangle$  зависит от времени из-за эволюции состояния системы, т.е.  $\rho(\Gamma, t)$ .

Воспользовавшись соотношением (1.10), равенство (1.11) перепишем в виде:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\Gamma A(\Gamma) \exp\{-i\hat{L}t\}\rho_0(\Gamma) \quad (1.12)$$

Разложим теперь супероператор эволюции в ряд в соответствии с соотношением (1.10a). Затем проинтегрируем каждый член разложения по

частям так, чтобы действие оператора  $\hat{L}^n$  с  $\rho_0(\Gamma)$  перенести на  $A(\Gamma)$ . В результате получим:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\Gamma \rho_0(\Gamma) \exp\{+i\hat{L}t\} A(\Gamma) \quad (1.13)$$

Физическую величину

$$A(t) \equiv A(\Gamma, t) \equiv \exp\{+i\hat{L}t\} A(\Gamma) \quad (1.14)$$

по определению называют величиной  $A$  в представлении Гейзенберга.

В дальнейшем для краткости будут использоваться обозначения

$$A(t) \equiv A(\Gamma, t) \quad (1.15a)$$

$$A(t=0) \equiv A \equiv A(\Gamma) \quad (1.15b)$$

Легко видеть, что  $A(t)$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{d}{dt} A(t) = i\hat{L}_H A(t) \quad (1.16)$$

Соотношение (1.14) является формальным решением уравнения (1.16), соотношение (1.13) эквивалентно следующему:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\Gamma A(t) \rho_0(\Gamma) \quad (1.17)$$

Таким образом, в представлении Гейзенберга состояние системы  $\rho_0(\Gamma)$  не меняется со временем, а функции, описывающие физические величины, эволюционируют со временем в соответствии с соотношениями (1.14) и (1.16).

По аналогии с квантовой механикой можно определить представление Дирака, или представление взаимодействия. Однако в дальнейшем оно нам не понадобится, поэтому детальное рассмотрение его представляется читателю в качестве самостоятельного упражнения.

## 1.2. Вывод кинетических уравнений.

### 1.2.1. Операторы проектирования.

Скалярное произведение двух физических величин в пространстве  $\mathbf{L}$  определяется соотношением (1.1). Это позволяет определить операторы проектирования на физическую величину  $|A\rangle = A(\Gamma)$  и на линейные подпространства, натянутые на те или иные физические величины  $|A_1\rangle, \dots, |A_n\rangle$ .

Рассмотрим некоторую физическую величину  $|A\rangle = A(\Gamma)$ .

Произведение

$$\hat{P} = |A\rangle \frac{1}{\langle A|A\rangle} \langle A| \quad (1.18)$$

можно интерпретировать как оператор проектирования на физическую величину  $A(\Gamma)$ , если определить действие его на произвольную функцию  $|B\rangle = B(\Gamma)$  следующим образом:

$$\hat{P}|B\rangle = |A\rangle \frac{\langle A|B\rangle}{\langle A|A\rangle} = A(\Gamma) \frac{\int d\Gamma A^*(\Gamma) B(\Gamma) \rho_{eq}(\Gamma)}{\int d\Gamma A^*(\Gamma) A(\Gamma) \rho_{eq}(\Gamma)} \quad (1.19)$$

Геометрически вектор  $\hat{P}|B\rangle$  можно рассматривать как проекцию вектора  $|B\rangle$  в пространстве Лиувилля на вектор  $|A\rangle$ . Легко убедиться, что оператор  $\hat{P}$  линейный и обладает свойствами

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \quad \hat{P}|A\rangle = |A\rangle \quad (1.20)$$

*Упражнение.*

*Докажите, что оператор  $\hat{P}$  эрмитов, т.е.*

$$\langle A|\hat{P}B\rangle = \langle A\hat{P}|B\rangle \quad (1.21)$$

Операторы, обладающие указанными свойствами (соотношения (1.20) и (1.21)), называются операторами проектирования.

Оператор

$$\hat{Q} = 1 - \hat{P} \quad (1.22)$$

также обладает всеми этими свойствами, он является оператором проектирования на ортогональное дополнение к одномерному подпространству, определяемому  $|A\rangle$ .

Рассмотрим более общий случай, когда нас интересуют несколько линейно независимых величин  $A_1(\Gamma), A_2(\Gamma), \dots, A_n(\Gamma)$ . Множество всех линейных комбинаций этих величин образует линейное подпространство  $\mathbf{L}_n$  размерности  $n$  в пространстве Лиувилля. Построим оператор проектирования на это подпространство, который иногда упрощённо называют «оператором проектирования на величины  $A_1, \dots, A_n$ ».

Рассмотрим формальную сумму

$$\hat{P} = \sum_{k,l} |A_k\rangle \alpha_{kl} \langle A_l| \quad (1.23)$$

где  $\alpha_{kl}$  - некоторые заданные числа, образующие матрицу  $\hat{\alpha}$  размерами  $n \times n$ ,  $k, l = 1, 2, \dots, n$ .

Для простоты, мы не будем снабжать оператор проектирования на  $\mathbf{L}_n$  дополнительными индексами и обозначим той же буквой, что и определённый выше. Это нигде в дальнейшем не приведёт к путанице. Эта сумма может рассматриваться как линейный оператор, переводящий любой вектор  $|B\rangle \in \mathbf{L}$  в некоторый вектор из  $\mathbf{L}_n$  по правилу

$$\hat{P}|B\rangle \equiv \sum_{k,l} |A_k\rangle \alpha_{kl} \langle A_l|B\rangle \quad (1.24)$$

Подберём числа  $\alpha_{kl}$  так, чтобы  $\hat{P}$  был оператором проектирования.

Для этого потребуем выполнения равенства:

$$\hat{P}^2 = \hat{P} \quad (1.25)$$

Подставляя соотношение (1.23) в обе части равенства (1.25), получим:

$$\sum_{\substack{k,m \\ m',l}} |A_k\rangle \alpha_{km} \langle A_m|A_{m'}\rangle \alpha_{m'l} \langle A_l| = \sum_{k,l} |A_k\rangle \alpha_{kl} \langle A_l| \quad (1.26)$$

Набор чисел  $\langle A_m | A_{m'} \rangle$  образует матрицу  $\langle A \otimes A \rangle$  размером  $n \times n$ , которая вследствие линейной независимости векторов  $A_1, \dots, A_n$  невырождена, т.е.  $\det \langle \hat{A} \otimes \hat{A} \rangle \neq 0$  и существует обратная матрица  $\langle A \otimes A \rangle^{-1}$ .

Легко заметить, что соотношение (1.26) имеет место, если выполняется равенство:

$$\sum_{m, m'} \alpha_{k m} \langle A_m | A_{m'} \rangle \alpha_{m' l} = \alpha_{k l} \quad (1.27a)$$

или в матричной записи:

$$\hat{\alpha} \langle A \otimes A \rangle \hat{\alpha} = \hat{\alpha} \quad (1.27b)$$

Решением матричного уравнения (1.27b) является

$$\hat{\alpha} = \langle A \otimes A \rangle^{-1} \quad (1.28)$$

Определим оператор  $\hat{P}$  следующим образом:

$$\hat{P} = \sum_{k, l} |A_k\rangle \left[ \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} \right]_{k l} \langle A_l| \quad (1.29)$$

где  $\left[ \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} \right]_{k l}$  обозначают матричные элементы матрицы  $\langle \hat{A} \otimes \hat{A} \rangle^{-1}$ .

### Упражнение

1. Докажите, что для любого вектора  $A \in \mathbf{L}_n$   $\hat{P} |A\rangle = |A\rangle$ .
2. Докажите, что оператор  $\hat{P}$  эрмитов.

Оператор  $\hat{P}$ , определённый соотношением (1.29), является, таким образом, оператором проектирования на подпространство  $\mathbf{L}_n$ , натянутое на произвольную линейно-независимую совокупность физических величин  $A_1(\Gamma), A_2(\Gamma), \dots, A_n(\Gamma)$ .

Если величины  $A_k$  взаимно ортогональны, т.е.  $\langle A_k | A_l \rangle = \delta_{kl} \langle A_k | A_k \rangle$ , то оператор проектирования  $\hat{P}$  является суммой операторов проектирования на отдельные физические величины  $A_k$ :

$$\hat{P} = \sum_{k=1, \dots, n} |A_k\rangle \frac{1}{\langle A_k | A_k \rangle} \langle A_k | \quad (1.30)$$

Оператор проектирования на ортогональное дополнение к  $L_n$  задаётся соотношением

$$\hat{Q} = 1 - \hat{P} \quad (1.31)$$

### 1.2.2. Операторные тождества Кубо.

В дальнейшем нам понадобится соотношение, носящее название операторного тождества Кубо:

$$e^{i(\hat{A}+\hat{B})t} = e^{i\hat{A}t} + \int_0^t d\tau e^{i(t-\tau)(\hat{A}+\hat{B})} i\hat{B} e^{i\hat{A}\tau} \quad (1.32)$$

Для доказательства введём вспомогательный оператор  $\hat{J}(t)$ , определяемый равенством:

$$\hat{J}(t) = e^{it(\hat{A}+\hat{B})} e^{-it\hat{A}} \quad (1.33)$$

Дифференцируя равенство (1.33) по параметру  $t$ , получим:

$$\frac{d}{dt} \hat{J}(t) = e^{it(\hat{A}+\hat{B})} i\hat{B} e^{-it\hat{A}} \quad (1.34)$$

Проинтегрируем последнее равенство по времени:

$$J(t) = I + \int_0^t d\tau \exp\{i\tau(\hat{A} + \hat{B})\} i\hat{B} \exp\{-i\tau\hat{A}\}, \quad (1.35)$$

где  $I$  - единичный оператор, являющийся в соотношении (1.35) постоянной интегрирования (из определения (1.33) видно, что  $J(0)=I$ ).

Умножая обе части соотношения (1.35) на  $\exp\{it\hat{A}\}$ , получим:

$$e^{i(\hat{A}+\hat{B})t} = e^{i\hat{A}t} + \int_0^t d\tau e^{i\tau(\hat{A}+\hat{B})} i\hat{B} e^{i(t-\tau)\hat{A}} \quad (1.36)$$

*Упражнение.*

*Докажите эквивалентность соотношений (1.32) и (1.36).*

### **1.2.3. Обобщённое уравнение Ланжевена.**

Любой экспериментальный метод исследования даёт информацию о некотором конечном, определяемом самим методом исследования, наборе физических величин или их корреляционных функциях. Обозначим этот набор величин через  $A_1(\Gamma)$ ,  $A_2(\Gamma)$ , ...,  $A_n(\Gamma)$ .

Например, в методах, связанных с магнитным резонансом, этот набор величин – компоненты магнитного момента исследуемой спиновой подсистемы, в методе диэлектрической спектроскопии – компоненты электрического дипольного момента системы, в методе рассеяния нейтронов – когерентный и некогерентный структурные факторы системы, и т.д.

Вывод уравнений, описывающих динамику этих «представляющих интерес» величин  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$ , ...,  $A_n(t)$  является одной из центральных проблем физической кинетики.

Не теряя общности далее будем полагать, что величины  $A_k(\Gamma)$  определены так, что их равновесные средние значения  $\langle A_k(\Gamma) \rangle_{eq} = 0$ . Это осуществимо, поскольку всегда можно перейти к рассмотрению флуктуационных частей  $\delta A_k(\Gamma) = A_k(\Gamma) - \langle A_k \rangle_{eq}$  соответствующих физических величин.

Рассмотрим одну из этих величин  $A_m(t)$  в представлении Гейзенберга. Она удовлетворяет уравнению:



$$\frac{d}{dt} A_m(t) = i\hat{L} \exp\{i\hat{L}t\} A_m = i \exp\{i\hat{L}t\} \hat{L} A_m \quad (1.37)$$

пользуясь тождеством  $\hat{P} + \hat{Q} = 1$ , где  $\hat{P}$  – оператор проектирования на  $\mathbf{L}_m$ , преобразуем правую часть (1.37) к виду:

$$\frac{d}{dt} A_m(t) = i \exp\{i\hat{L}t\} \hat{P} \hat{L} A_m + i \exp\{i\hat{L}t\} \hat{Q} \hat{L} A_m \quad (1.38)$$

Подставляя для оператора проектирования  $\hat{P}$  выражение (1.29), первое слагаемое в правой части соотношения (1.38) преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} i \exp\{i\hat{L}t\} \hat{P} \hat{L} A_m &= i \sum_{k,l} \exp\{i\hat{L}t\} A_k \left[ \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} \right]_{kl} \langle A_l | \hat{L} A_m \rangle = \\ &= i \sum_k \omega_{mk} A_k(t) \end{aligned} \quad (1.39)$$

где

$$\omega_{mk} = \sum_l \left[ \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} \right]_{kl} \langle A_l | \hat{L} A_m \rangle \quad (1.39a)$$

Система чисел  $\omega_{mk}$  образует так называемую частотную матрицу  $\hat{\omega}$ , которая в соответствии с (1.39a) является произведением

$$\hat{\omega} = \langle \hat{A} \otimes \hat{L}\hat{A} \rangle \langle \hat{A} \otimes \hat{A} \rangle^{-1} \quad (1.40)$$

где  $\langle \hat{A} \otimes \hat{L}\hat{A} \rangle$  символизирует матрицу, образованную числами  $\langle A_l | \hat{L} A_m \rangle$ .

*Упражнение.*

*Докажите, что частотная матрица сводится к эрмитовой с помощью невырожденного преобразования.*

Отметим, что частотная матрица  $\hat{\omega}$  полностью определяется равновесными корреляционными функциями  $\langle A_k | A_l \rangle$  и  $\langle A_k | \hat{L} A_l \rangle$ . Расчёт

их сам по себе может представлять серьёзную задачу. Однако в задачах физической кинетики эта проблема рассматривается как уже решённая либо точно, либо в том или ином приемлемом приближении.

*Упражнение.*

*Пусть все величины характеризуются определённой симметрией относительно операции обращения времени, т.е. либо чётные, либо нечётные. Докажите, что все диагональные элементы частотной матрицы равны нулю.*

Перейдём теперь к анализу второго слагаемого в правой части соотношения (1.38). Прежде всего, введём специальное обозначение

$$F_m^Q \equiv i\hat{Q}\hat{L}A_m \quad (1.41)$$

Эта величина называется обобщённой стохастической силой Ланжевена, ассоциированной с величиной  $A_m$  в начальный момент времени.

Мотивация такого определения будет ясна из последующего. Пока же отметим, что

$$\langle A_k | F_m^Q \rangle = 0 \quad (1.42)$$

для всех  $k, m = 1, 2, \dots, n$  по построению величин  $F_m^Q$ .

*Упражнение.*

*Выберем в качестве величин  $A_1(\Gamma), A_2(\Gamma), \dots, A_n(\Gamma)$  компоненты  $p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}$  импульса некоторой «пробной» частицы. Прямым вычислением убедитесь, что  $F_1^Q, F_2^Q, F_3^Q$  являются компонентами силы, действующей на рассматриваемую частицу со стороны всех остальных частиц, т.е.*

$$i\hat{Q}\hat{L}\vec{p} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} H.$$

Величина  $\exp\{\hat{i}\hat{L}t\}F_m^Q$ , являющаяся вторым слагаемым в правой части формулы (1.38), в произвольный момент времени уже, вообще говоря, не ортогональна к величине  $A_k$ . Выделим из неё ортогональную часть, которая интерпретируется как обобщённая стохастическая сила Ланжевена в произвольный момент времени.

Для этого пропагатор  $\exp\{\hat{i}\hat{L}t\}$  представим в виде:

$$\exp\{\hat{i}\hat{L}t\} = \exp\{i\hat{Q}\hat{L}t + i\hat{P}\hat{L}t\} \quad (1.43)$$

Далее воспользуемся тождеством Кубо (1.36), полагая  $\hat{A} = i\hat{Q}\hat{L}$  и  $\hat{B} = i\hat{P}\hat{L}$ :

$$e^{i\hat{L}t} = e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + \int_0^t d\tau e^{i\hat{L}(t-\tau)} i\hat{P}\hat{L} e^{i\hat{Q}\hat{L}\tau} \quad (1.44)$$

Оно позволяет представить второе слагаемое в равенстве (1.38) в виде

$$e^{i\hat{L}t} F_m^Q = \int_0^t d\tau e^{i\hat{L}(t-\tau)} i\hat{P}\hat{L} e^{i\hat{Q}\hat{L}\tau} F_m^Q + e^{i\hat{Q}\hat{L}t} F_m^Q \quad (1.45)$$

Величина

$$F_m^Q(t) \equiv e^{i\hat{Q}\hat{L}t} i\hat{Q}\hat{L}A_m \quad (1.46)$$

по построению всегда ортогональна ко всем величинам  $A_k$ , т.е.

$$\langle A_k | F_m^Q(t) \rangle = 0.$$

*Упражнение.*

*Проверьте это утверждение, разлагая экспоненциальный оператор в ряд Тейлора.*

По определению  $F_m^Q(t)$  называется обобщённой стохастической силой Ланжевена, ассоциированной с величиной  $A_m$ .

Далее, используя формулы (1.29) и (1.46), правую часть равенства (1.45) можно представить в виде:

$$e^{\hat{L}t} F_m^{\mathcal{Q}} = \int_0^t d\tau \sum_{k,l} A_k(t-\tau) \left[ \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} \right]_{kl} \langle A_l | i\hat{L} F_m^{\mathcal{Q}}(\tau) \rangle + F_m^{\mathcal{Q}}(t) \quad (1.47)$$

Рассмотрим «кет» - вектор

$$|F_l^{\mathcal{Q}}\rangle = i\hat{Q}\hat{L}|A_l\rangle \quad (1.48)$$

Эрмитово сопряжённый к нему «бра» - вектор

$$\langle F_l^{\mathcal{Q}}| = -\langle A_l | \hat{L}\hat{Q} i \quad (1.49)$$

Далее, поскольку  $\hat{Q}$  является оператором проектирования на ортогональное дополнение к  $\mathbf{L}_n$ , то

$$\hat{Q}F_m^{\mathcal{Q}}(\tau) = F_m^{\mathcal{Q}}(\tau) \quad (1.50)$$

Равенства (1.49) и (1.50) позволяют переписать соотношение (1.47) в виде:

$$e^{\hat{L}t} F_m^{\mathcal{Q}} = -\int_0^t d\tau \sum_k K_{mk}(\tau) A_k(t-\tau) + F_m^{\mathcal{Q}}(t) \quad (1.51)$$

где

$$K_{mk}(t) \equiv \sum_l \left[ \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} \right]_{kl} \langle F_l^{\mathcal{Q}} | F_m^{\mathcal{Q}}(t) \rangle$$

(1.51a)

Величины  $K_{mk}(t)$  образуют так называемую матрицу памяти  $\hat{K}$  :

$$\hat{K}(t) = \langle F^{\mathcal{Q}} \otimes F^{\mathcal{Q}}(t) \rangle \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} \quad (1.52)$$

где  $\langle F^{\mathcal{Q}} \otimes F^{\mathcal{Q}}(t) \rangle$  обозначает матрицу, элементами которой являются динамические корреляционные функции стохастических сил Ланжевена  $\langle F_l^{\mathcal{Q}} | F_m^{\mathcal{Q}}(t) \rangle$ .

Итак, пользуясь соотношениями (1.39) и (1.51), равенству (1.38) можно придать форму:

$$\frac{d}{dt} A_m(t) = \sum_k i\omega_{mk} A_k(t) - \int_0^t d\tau \sum_k K_{mk}(\tau) A_k(t-\tau) + F_m^Q(t) \quad (1.53)$$

Фактически мы имеем систему из  $n$  уравнений, поскольку  $m=1,2,\dots,n$ . Этим уравнениям можно придать компактную матричную форму, если совокупность  $A_1(\Gamma), A_2(\Gamma), \dots, A_n(\Gamma)$  рассматривать как  $n$ -мерный вектор-столбец  $A$ , а совокупность соответствующих им обобщённых стохастических сил  $F_1^Q(t), \dots, F_n^Q(t)$  – как  $n$ -мерный вектор-столбец  $F^Q(t)$ . Тогда систему уравнений (1.53) можно записать в виде одного матричного уравнения

$$\frac{d}{dt} A(t) = i\hat{\omega}A(t) - \int_0^t d\tau \hat{K}(\tau) A(t-\tau) + F^Q(t) \quad (1.54)$$

где

$$\hat{\omega} = \langle A | \hat{L}A \rangle \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} - \quad (1.54a)$$

частотная матрица,

$$\hat{K} = \langle F^Q(0) F^Q(\tau) \rangle \frac{1}{\langle A \otimes A \rangle} - \quad (1.54b)$$

матрица памяти

$$F^Q(\tau) \equiv e^{i\hat{Q}\hat{L}\tau} F^Q - \quad (1.54c)$$

стохастическая сила Ланжевена.

Матричное уравнение (1.54) или эквивалентная система (1.53) называется обобщённым уравнением Ланжевена.

Таким образом, обобщённое уравнение Ланжевена является неоднородным (из-за наличия  $F^Q(t)$ ) интегро-дифференциальным соотношением для  $A(t)$ . Ядро этого уравнения, называемое матрицей памяти, оказывается пропорциональным матрице динамических

корреляций неоднородных слагаемых – обобщённых стохастических сил Ланжевена. Матричное соотношение (1.54b), или эквивалентное соотношение (1.54a) для матричных элементов, между матрицей памяти и матрицей динамических корреляций стохастических сил Ланжевена составляет содержание флуктуационно-диссипационной теоремы.

Стохастическая сила Ланжевена  $F_k^Q(t)$  в любой момент времени ортогональна к  $A_k(\Gamma)$ , т.е.  $\langle A_k | F_k^Q(t) \rangle = 0$ . Эволюция стохастической силы определяется не реальной динамикой, т.е. нормальным оператором эволюции  $\exp\{i\hat{L}t\}$ , а «проекционной» динамикой, т.е. «аномальным» пропагатором (см. (1.54c) или (1.46)).

Как уже отмечалось, обобщённое уравнение Ланжевена из-за наличия слагаемых, связанных со стохастической силой Ланжевена, фактически является системой неоднородных интегро-дифференциальных уравнений относительно «представляющих интерес» физических величин. Не теряя общности, можно простым способом получить из них однородные интегро-дифференциальные уравнения.

Дело в том, что для интерпретации конкретных экспериментальных результатов важны не сами мгновенные значения динамических величин  $A_k(t)$ , а их динамические равновесные корреляционные функции

$$C_{m\ l}(t) = \langle A_l | A_m(t) \rangle \quad (1.55)$$

образующие матрицу динамических корреляций  $\hat{C}(t)$ .

Умножая соотношение (1.53) слева скалярно на  $\langle A_l |$ , вследствие ортогональности  $F_m^Q(t)$  к  $A_l$ , получим следующие однородные интегро-дифференциальные уравнения:

$$\frac{d}{dt} C_{m\ l}(t) = \sum_k i\omega_{m\ k} C_{k\ l}(t) - \int_0^t d\tau \sum_k K_{m\ k}(\tau) C_{k\ l}(t - \tau) \quad (1.56a)$$

или, в матричной форме:

$$\frac{d}{dt} \hat{C}(t) = i \hat{\omega} \hat{C}(t) - \int_0^t d\tau \hat{K}(\tau) \hat{C}(t - \tau) \quad (1.56b)$$

Отметим, что любая из форм обобщённых уравнений Ланжевена (1.56a) или (1.56b) является точным следствием микроскопических уравнений движения, т.е. уравнений Ньютона или эквивалентных им уравнений Гамильтона. Однако для действительно математически корректной постановки задачи необходимо знать:

1) начальные значения матрицы динамических корреляций в начальный

$$\text{момент времени } \hat{C}(0) = \left\| \langle A_k | A_l \rangle \right\|.$$

2) матрицу памяти  $\hat{K}(\tau) = \left\| \langle F_k^Q | F_l^Q(\tau) \rangle \right\|.$

Каждая из них сводится к общей нерешённой проблеме теории многих частиц – проблеме замыкания бесконечной системы связанных уравнений.

Расчёт матрицы  $\hat{C}(0)$ , так же как и расчёт частотной матрицы  $\hat{\omega}$ , сводится к расчёту равновесных корреляционных функций, что составляет предмет равновесной статистической механики. В задачах физической кинетики эта проблема полагается уже решённой в необходимом приближении.

Расчёт матрицы памяти  $\hat{K}(\tau)$  является центральным звеном при применении метода проекционных операторов для анализа конкретных физических проблем.

Отметим, прежде всего, что вывод уравнений (1.56a) и (1.56b) настолько общий, что они в равной мере применимы как к системам с малым числом частиц, поведение которых обратимо во времени, так и к системам с макроскопически большим числом частиц, эволюция которых необратима во времени. Такая принципиальная разница в поведении

отражается в качественно различном поведении матрицы памяти  $\hat{K}(\tau)$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Для системы с конечным числом частиц не существует  $\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{K}(t)$ , матрица памяти является периодической, или квазипериодической функцией времени.

*Упражнение.*

*Рассмотрите модельную задачу: пусть  $n=1$   $\hat{K}(\tau) = \text{const}$ . Убедитесь, что  $S(t)$  описывает поведение гармонического осциллятора.*

Для необратимых систем

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{K}(t) = 0 \quad (1.57)$$

т.е. матрица памяти должна затухать со временем.

В идеале затухание матрицы памяти должно доказываться как следствие макроскопичности, т.е. в термодинамическом пределе  $N \rightarrow \infty$ ;  $N/V = \text{const}$ , и специальных свойств гамильтониана  $H(\Gamma)$  типа «перемешиваемости», приводящих к динамической стохастичности решений уравнений Гамильтона. Однако до сих пор подобная программа обоснования статистической физики до конца не реализована. Поэтому необратимость эволюции макроскопических систем, или второй закон термодинамики, фактически постулируются путём некоторого дополнительного требования типа «ослабления корреляций» или гипотезы о «молекулярном хаосе» и т.д. Соотношение (1.57) является фактически одной из форм такого дополнительного требования: потеря памяти является источником необратимости.

Помимо выполнения этого общего требования, необходимо фактическое знание матрицы памяти как функции времени в любой



момент времени  $t$ , в противном случае уравнения (1.56a) и (1.56b) незамкнуты, поскольку содержат новые неизвестные величины - матричные элементы  $K_{mk}(\tau)$  матрицы. Как уже упоминалось, проблема получения замкнутой системы конечного числа уравнений для какой-то конечной совокупности физических величин является общей нерешённой проблемой статистической физики: равновесной и неравновесной.

Наиболее известным способом её формулировки является бесконечная цепочка ББГКИ (Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда) для редуцированных равновесных функций распределения. Как хорошо известно, интегро-дифференциальное уравнение для бинарной функции распределения  $g_2(\vec{r}_{12})$  содержит трёхчастичную функцию  $g_3(\vec{r}_{12}; \vec{r}_{23}; \vec{r}_{13})$ , уравнение для которой, в свою очередь, содержит четырёхчастичную функцию распределения  $g_4(\{\vec{r}_{ij}\})$  и т.д. Причиной этой незамкнутости являются многочастичные корреляции, возникающие вследствие взаимодействий.

Аналогичная цепочка ББГКИ возникает и для неравновесных редуцированных функций распределения. В нашем случае обобщённого уравнения Ланжевена, появление в соотношениях (1.56a) и (1.56b) неизвестной матрицы памяти  $\hat{K}(\tau)$  должно рассматриваться как специфическая форма проявления цепочки ББГКИ. Так, если бы мы хотели написать динамические уравнения для матрицы памяти, мы должны были бы пополнить «интересующие» нас величины стохастическими силами Ланжевена  $f^Q(0) = \{f_1^Q(0), f_2^Q(0), \dots, f_N^Q(0)\}$ . Затем мы могли бы определить оператор проектирования  $\hat{P}_1$  на соответствующее линейное подпространство. Далее можно вывести новое обобщённое уравнение Ланжевена для  $f^Q(t)$ :

$$\frac{d}{dt} f^{\mathcal{Q}}(t) = i\hat{\Omega}_1 f^{\mathcal{Q}}(t) - \int_0^t d\tau \hat{K}_1(\tau) f^{\mathcal{Q}}(t-\tau) + f_1^{\mathcal{Q}}(t) \quad (1.58)$$

где

$$\hat{\Omega}_1 = \langle f \otimes \hat{L}_1 f \rangle \frac{1}{\langle f^{\mathcal{Q}} \otimes f^{\mathcal{Q}} \rangle} - \text{частотная матрица для стохастических сил}$$

Ланжевена первого порядка  $f^{\mathcal{Q}}(t)$ ,

$$\hat{L}_1 = \hat{Q}\hat{L} - \text{аномальный супероператор Лиувилля, описывающий динамику}$$

$$f^{\mathcal{Q}}(t),$$

$$f_1(t) \equiv \exp\{i(1 - \hat{P}_1)\hat{L}_1 t\} i\hat{Q}_1 \hat{L}_1 \hat{f} - \text{стохастическая сила Ланжевена «второго»}$$

порядка,

$$K_1(t) \equiv \langle f_1(0) \otimes f_1(t) \rangle \langle f^{\mathcal{Q}} \otimes f^{\mathcal{Q}} \rangle^{-1} - \text{матрица памяти «второго» порядка.}$$

*Упражнение*

1) Вычислите в явном виде матричные элементы частотной матрицы  $\hat{\Omega}_1$  и матрицы памяти  $\hat{K}_1(\tau)$ .

2) Убедитесь, что  $\hat{P} \bullet \hat{P}_1 = 0$ . Напомним, что  $\hat{P}$  - оператор проектирования на исходные величины  $A_1(\Gamma), A_2(\Gamma), \dots, A_n(\Gamma)$ .

Полученное выше уравнение (1.58) позволяет, в принципе, на основе флуктуационно-диссипационной теоремы (см. соотношения (1.54b), (1.51a)) определить матрицу памяти  $\hat{K}(\tau)$ . Однако, оно само содержит новую неизвестную матрицу памяти «второго» порядка  $\hat{K}_1(\tau)$ . Таким образом, становится очевидным, что математически такая строгая и последовательная формулировка обобщённого уравнения Ланжевена с неизбежностью приводит к бесконечной цепочке интегро-дифференциальных уравнений. Проблема определения матрицы памяти,

по существу, является проблемой замыкания, или расцепления цепочки ББГКИ для иерархической последовательности матриц памяти.

Проблема замыкания может считаться относительно решённой лишь для сравнительно узкого круга задач, содержащих явно выделенный малый параметр, отражающий малость взаимодействий. Наиболее ярким примером являются разреженные газы. Малым параметром является величина  $n\sigma^3$ , где  $n$  – концентрация молекул,  $\sigma$  – характерный линейный размер, «диаметр», молекул. Потенциальная энергия взаимодействий в среднем здесь мала по сравнению с кинетической энергией. Другим примером являются колебания кристаллов при температурах много меньше температуры плавления. Фактически мы имеем дело с разреженным газом фононов – квазичастиц, описывающих коллективные колебания кристаллической решётки. Энергия взаимодействия фононов, соответствующая ангармоническим вкладам в полный гамильтониан системы, в этом случае также много меньше кинетической энергии фононов, т.е. гармонической части гамильтониана. Наличие малого параметра позволяет сформулировать теорию возмущений по этому параметру, что в принципе должно приводить к возможности контролируемых приближений, т.е. проблема оказывается принципиально решаемой с любой наперёд заданной точностью.

### *Упражнение*

*Подумайте, нельзя ли малый параметр в случае разреженного газа фононов представить в виде  $n\sigma^3$ , что в этом случае будет описывать  $\sigma$ ? Обратите внимание, если может быть сформулирована теория возмущений, то система всегда почти идеальная.*

Однако даже в этих простейших ситуациях сравнительно простым является рассмотрение лишь нижайших вкладов по малому параметру, как

правило это второй порядок теории возмущений. Вклады более высоких порядков теории возмущений зачастую при прямолинейной трактовке приводят к расходящимся интегралам, возникает дополнительная проблема регуляризации, решаемая в каждом конкретном случае с учётом специфических особенностей задачи.

В случае же, когда взаимодействия не малы, определение матрицы памяти связано с введением некоторых дополнительных постулатов, которые в лучшем случае основаны лишь на некоторых «физических» соображениях или эвристических идеях. С логически последовательной точки зрения эти дополнительные постулаты по отношению к точным динамическим уравнениям движения являются неконтролируемыми приближениями.

Единственное, что здесь можно требовать:

1. Дополнительные постулаты не должны противоречить хорошо известным общим физическим принципам и фактам.
2. Дальнейшая математическая трактовка в рамках принятых постулатов должна быть математически корректной.

Окончательным критерием адекватности принятых приближений является в этой ситуации сравнение предсказаний «теории» с экспериментальными данными. По существу, эта область теоретической физики является искусством поиска наилучшего приближения.

Наилучшей иллюстрацией вышесказанного, на наш взгляд, является напоминание реального состояния проблемы замыкания цепочки ББГКИ для простейшей проблемы: определения равновесной бинарной радиальной функции распределения  $g_2(\vec{r})$ .

Наиболее известными здесь являются три следующих приближения:

1. Суперпозиционное приближение (СП), связывающее трёхчастичную функцию распределения  $g_3(\vec{r}_{12}; \vec{r}_{23}; \vec{r}_{13})$  с бинарной:

$$g_3(\vec{r}_{12}; \vec{r}_{23}; \vec{r}_{13}) = g_2(\vec{r}_{12}) g_2(\vec{r}_{23}) g_2(\vec{r}_{13}) \quad (1.59a)$$

2. Гиперцепное приближение (ГП), связывающее прямую корреляционную функцию  $C(\vec{r})$  с  $g_2(\vec{r})$  и потенциалом межмолекулярного взаимодействия  $U(\vec{r})$ :

$$C(\vec{r}) = g_2(\vec{r}) - 1 - \ln g_2(\vec{r}) - U(\vec{r})/kT \quad (1.59b)$$

3. Приближение Перкуса-Йевики (ПИ):

$$C(\vec{r}) = g_2(\vec{r}) \exp\left\{\frac{U(\vec{r})}{kT}\right\} \left( \exp\left\{-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right\} - 1 \right) \quad (1.59c)$$

С чисто теоретической точки зрения все три приближения равноценны, поскольку ни одно из них не выведено как результат некоторого систематического разложения по малому параметру. Они, на самом деле, угаданы на основании «правдоподобных» аргументов.

Наиболее физически прозрачными являются аргументы, лежащие в основе СП приближения: соотношение (1.59a) эквивалентно аппроксимации эффективного потенциала взаимодействия трёх частиц через эффективные парные потенциалы взаимодействия. Физический комментарий к соотношениям (1.59b) и (1.59c), ГЦП и ПИ, уже не столь очевиден и не может быть сделан одним – двумя предложениями (интересующегося читателя отсылаем к соответствующей литературе).

Несмотря на наибольшую физическую прозрачность, СП приближение является наихудшим при сопоставлении с уравнением состояния жидкости твёрдых сфер, получаемым на основе численного эксперимента. В этом отношении наилучшим является приближение ПИ. Между тем суперпозиционное приближение является единственным из обсуждаемых, предсказывающим фазовый переход жидкость-кристалл.

Когда же речь идёт об определении матрицы памяти обобщённого уравнения Ланжевена, то нужно понимать, что ситуация лишь усложняется:

- 1) В начальный момент времени  $t=0$  необходимо уметь вычислять равновесные многочастичные корреляционные функции.
- 2) Временная эволюция определяется «проекционной» динамикой,  $\exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\}$ .

В этом пункте читатель должен ясно понимать, что он имеет дело с нерешённой общей научной проблемой и может сам способствовать её разрешению.

#### 1.2.4. Обобщение на квантовые системы.

Распространение на квантовые системы предложенного выше формализма осуществляется достаточно просто. Физическим величинам при квантовомеханическом описании соответствуют определённые самосопряжённые операторы, действующие в гильбертовом пространстве волновых функций.

Множество всех линейных операторов является в свою очередь само по себе линейным пространством над полем комплексных чисел. Между двумя квантовомеханическими операторами можно определить скалярное произведение в смысле Кубо:

$$\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle \equiv \beta^{-1} \int_0^\beta d\lambda \text{Spur}(\hat{A}^* \hat{B}(i\hbar\lambda) \hat{\rho}_{eq}), \quad (1.60)$$

где  $\hat{A}^*$  - оператор, эрмитово сопряжённый к  $\hat{A}$ ,

$\hat{B}(\tau) \equiv \exp\left\{i\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right\} \hat{B} \exp\left\{-i\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right\}$  - оператор  $\hat{B}$  в представлении Гейзенберга,

$\beta = \frac{1}{kT}$  - обратная температура,  $\hat{\rho}_{eq}$  - равновесная матрица плотности всей системы.

После введения метрики (1.60) множество всех линейных операторов образует пространство Лиувилля. Уравнение Гейзенберга для оператора  $\hat{A}(t)$  имеет вид

$$\frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}; \hat{A}(t)] \equiv i\hat{L}\hat{A}, \quad (1.60a)$$

где  $\hat{L} = \frac{1}{\hbar} [\hat{H}; \dots]$  - супероператор Лиувилля.

Предоставляем возможность читателю показать, что все основные вышеизложенные выкладки могут быть повторены и обобщённое уравнение Ланжевена (1.56a) и (1.56b) имеет общую структуру для квантовых и классических систем.

### 1.3. Некоторые приложения.

#### 1.3.1. Броуновское движение.

Рассмотрим «пробную» частицу массы  $M$ , помещённую в среду, состоящую из  $N$  классических частиц массой  $m$ . Полный гамильтониан всей системы имеет вид:

$$H(\Gamma) = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \sum_i V(\vec{R} - \vec{r}_i) + \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U(\vec{r}_{ij}), \quad (1.61)$$

где

$\vec{P}$  и  $\vec{R}$  – импульс и радиус-вектор пробной частицы,

$\vec{p}_i$  и  $\vec{r}_i$  – импульс и радиус-вектор  $i$  частицы среды,

$V(\vec{R} - \vec{r}_i)$  – потенциальная энергия взаимодействия пробной частицы с  $i$ -ой частицей среды,

$U(\vec{r}_{ij})$  – потенциальная энергия взаимодействия двух частиц среды.

При выполнении условия  $M \gg m$  о пробной частице говорят как о броуновской частице, в память о Роберте Броуне (Robert Brown),

английском ботанике, наблюдавшем впервые в 1829 году беспорядочное, непрекращавшееся движение частиц пыльцы, взвешенной в жидкости.

Напишем обобщённое уравнение Ланжевена для импульса пробной частицы, т.е. в качестве величин, «представляющих интерес», выберем компоненты импульса пробной частицы:  $A_1 = p_x$ ,  $A_2 = p_y$ ,  $A_3 = p_z$ . Компоненты импульса являются ортогональными векторами в пространстве Лиувилля  $\mathbf{L}$ , оператор проектирования на подпространство, натянутое на них, равен:

$$\hat{P} = |\vec{p}\rangle \frac{1}{MkT} \langle \vec{p}| \quad (1.62)$$

Пользуясь определением частотной матрицы (см. соотношение (1.39a)), легко убедиться, что в данном случае  $\hat{\omega} = 0$ . Действительно, гамильтониан (1.61) инвариантен относительно операции обращения во времени. Супероператор Лиувилля

$$\begin{aligned} \hat{L} = i\{H, \dots\} &= i \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} H \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} H \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \right) + \\ &+ i \frac{\partial}{\partial \vec{R}} H \frac{\partial}{\partial \vec{P}} - i \frac{\partial}{\partial \vec{P}} H \frac{\partial}{\partial \vec{R}} = \\ &= \frac{1}{i} \left[ \sum_k \left( \frac{1}{m} \vec{p}_k \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} + \vec{f}_k \frac{\partial}{\partial \vec{p}_k} \right) + \frac{1}{M} \vec{P} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \vec{F} \frac{\partial}{\partial \vec{P}} \right] \end{aligned} \quad (1.63)$$

где  $\vec{f}_k$  - полная сила, действующая на  $k$ -ую частицу среды,  $\vec{F}$  - полная сила, действующая на пробную частицу,

нечётен при операции обращения во времени. Поэтому матрица

$$\langle \vec{p} \otimes \hat{L} \vec{p} \rangle = \left\| \langle p_\alpha \hat{L} p_\beta \rangle_{eq} \right\| = 0$$

что, вследствие определения частотной матрицы (см. формулы (1.39a) и (1.40)) влечёт равенство  $\hat{\omega} = 0$ .

Обобщённая стохастическая сила Ланжевена в начальный момент времени может быть вычислена на основе формулы (1.41):



$$\vec{F}^Q = i\hat{Q}\hat{L}\vec{p} = i(1 - \hat{P})\hat{L}\vec{p} = \vec{F} = -\sum_i \frac{\partial}{\partial \vec{R}} V(\vec{R} - \vec{r}_i) \quad (1.64)$$

Мы видим, что в начальный момент времени она совпадает с полной силой, с которой частицы среды действуют на пробную. В произвольный момент времени стохастическая сила Ланжевена, действующая на частицу, определяется соотношением (см. формулу (1.46)):

$$\vec{F}^Q(t) = \exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\}\vec{F} \quad (1.64a)$$

Матрица памяти, задаваемая общим соотношением (1.52), в данном случае диагональна, вследствие предполагаемой изотропности системы:

$$K_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{MkT} \langle F_\alpha^Q(0)F_\alpha^Q(t) \rangle \delta_{\alpha\beta} = \frac{1}{3MkT} \langle \vec{F}(0)\vec{F}^Q(t) \rangle \delta_{\alpha\beta} \quad (1.65)$$

Таким образом, обобщённое уравнение Ланжевена для обсуждаемого случая имеет вид:

$$\frac{d}{dt} \vec{p}(t) = -\frac{1}{3MkT} \int_0^t \langle \vec{F}^Q(0) | \vec{F}^Q(\tau) \rangle \vec{p}(t-\tau) d\tau + \vec{F}^Q(t) \quad (1.66)$$

*Упражнение.*

*В качестве величин, представляющих интерес, мы могли бы выбрать  $\{A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6\} = \{\vec{P}, \vec{R}\}$ . Напишите обобщённое уравнение Ланжевена для этого случая. Убедитесь, что частотная матрица в этом случае не равна нулю; к соотношениям (1.66) добавляются дополнительные:*

$$\frac{d}{dt} \vec{R}(t) = \frac{1}{M} \vec{P}(t) \quad (1.66a)$$

Для броуновской частицы, когда  $M \gg m$ , интегро-дифференциальные уравнения (1.66) упрощаются на основе следующих качественных физических аргументов. Типичные значения импульса броуновской частицы  $\langle |\vec{P}| \rangle \cong \sqrt{MkT}$ , типичные значения импульсов частиц среды

$\langle |\vec{p}_i| \rangle \cong \sqrt{mkT}$ ,  $\sqrt{MkT} \gg \sqrt{mkT}$ . Частицы среды много подвижнее, чем броуновская частица, поскольку их скорости порядка  $\sqrt{\frac{kT}{m}} \gg \sqrt{\frac{kT}{M}}$ .

Поэтому естественно полагать, что на типичных временах затухания динамических корреляций стохастической силы Ланжевена  $\langle \vec{F}(0)\vec{F}^Q(t) \rangle$  импульс броуновской частицы меняется мало. Это позволяет к интегро-дифференциальному уравнению (1.66) применить Марковское приближение, т.е.  $\vec{p}(t-\tau)$  заменить на  $\vec{p}(t)$ , а верхний предел интегрирования положить равным бесконечности. В результате мы получаем дифференциальное стохастическое уравнение:

$$\frac{d}{dt} \vec{p}(t) = -\zeta \vec{V}(t) + \vec{F}^Q(t) \quad (1.67)$$

где

$$\zeta = \frac{1}{3kT} \int_0^\infty \langle \vec{F}^Q(0)\vec{F}^Q(t) \rangle dt - \quad (1.67a)$$

коэффициент трения броуновской частицы о среду.

Уравнение (1.67) называется уравнением Ланжевена, оно было предложено на основе феноменологических соображений П.Ланжевром в 1908 году для объяснения броуновского движения. Техника проекционных операторов Цванцига-Мори, появившаяся в начале 60-х, позволяет дать наиболее последовательный на сегодняшнем уровне развития современной теории необратимых процессов микроскопический «вывод» стохастических уравнений Ланжевена.

Обсудим ещё раз основные этапы этого вывода. Интегро-дифференциальное уравнение, на самом деле соотношение, является точным следствием микроскопических уравнений Гамильтона. Однако оно незамкнуто, поскольку содержит новую неизвестную величину – память, являющуюся динамической корреляционной функцией неоднородного

члена  $\vec{F}^Q(t)$ , называемой, по определению, стохастической силой Ланжевена. Далее, на основе физических соображений, это уравнение замыкается путём применения (фактически постулирования) Марковского приближения для неизвестной функции памяти:

$$\frac{1}{3MkT} \langle \vec{F}^Q(t_1) \vec{F}^Q(t_2) \rangle = 2\zeta \delta(t_2 - t_1) \quad (1.68)$$

Коэффициент трения  $\zeta$  оказывается при этом в соответствии с соотношением (1.67а) интегралом от функции памяти.

Количественной основой аппроксимации (1.68) является наличие малого параметра  $\sqrt{\frac{m}{M}}$ , или, что то же самое, наличие быстрых движений частиц среды по сравнению с броуновской частицей. Стохастическая сила Ланжевена трактуется как нормальный  $\delta$ -коррелированный случайный процесс.

### 1.3.2. Марковское приближение: общий случай.

Рассмотренная выше ситуация без труда обобщается, если интересующие нас физические величины  $A_1(\Gamma)$ ,  $A_2(\Gamma)$ , ...,  $A_n(\Gamma)$  являются более «медленными» по сравнению со всеми остальными, определяющими затухание матрицы памяти  $\hat{K}(t)$ . Иными словами, характерное время корреляций динамических корреляционных функций, определяющих динамику матрицы памяти, много короче характерного времени релаксации величин. В этом случае, как и при «выводе» уравнения Ланжевена, можно применить марковское приближение:

$$K_{mk}(t) = 2w_{mk} \delta(t) \quad (1.69a)$$

где коэффициенты

$$w_{mk} = \int_0^{\infty} K_{mk}(t) dt \quad (1.69b)$$

по определению называются кинетическими коэффициентами и образуют матрицу кинетических коэффициентов, или релаксационную матрицу.

Обобщённые уравнения Ланжевена (1.53) или (1.56) из интегро-дифференциальных упрощаются и становятся дифференциальными кинетическими уравнениями:

$$\frac{d}{dt} A_m(t) = \sum_k (i\omega_{mk} - w_{mk}) A_k(t) + F_m^Q(t) \quad (1.70a)$$

или

$$\frac{d}{dt} C_{ml}(t) = \sum_k (i\omega_{mk} - w_{mk}) C_{kl}(t) \quad (1.70b)$$

Матрица кинетических коэффициентов  $\hat{w} = \|w_{km}\|$ , называемая часто релаксационной матрицей, оказывается интегралом от матрицы памяти:

$$\hat{w} = \int_0^{\infty} \hat{K}(\tau) d\tau \quad (1.71)$$

Соотношения (1.71) называются соотношениями Грина-Кубо для кинетических коэффициентов. Сходные по структуре соотношения могут быть получены методом линейной реакции на внешние возмущения Кубо-Томита. Однако имеет место и отличие: в методе Кубо-Томита динамические корреляционные функции, содержащиеся в подынтегральных выражениях соотношения (1.71), эволюционируют под действием реального пропагатора, т.е. супероператора  $\exp\{i\hat{L}t\}$ , в то время как в соотношении (1.71) эволюция осуществляется, как уже отмечалось, под действием «проекторного» супероператора эволюции  $\exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\}$ .

Аппроксимацию

$$\exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\} \cong \exp\{i\hat{L}t\} \quad (1.72)$$

называют самосогласованным приближением.

В целом ряде задач, таких, как вывод уравнений теплопроводности, гидродинамических уравнений, самодиффузии и т.д. строго доказывається, что аппроксимация (1.72) является асимптотически точной в пределе малых волновых векторов или при  $t \rightarrow \infty$ . В общем случае проблема о соотношении между реальной динамикой и проекционной динамикой относится к числу актуальных нерешённых проблем теории необратимых процессов.

Сформулируем теперь общие условия применимости марковского приближения, называемого иногда приближением коротких времён корреляций. Рассмотрим матрицу динамических корреляций стохастических сил Ланжевена:

$$\hat{D}(t) = \left\| \left\langle F_m^Q(0) \middle| F_k^Q(t) \right\rangle \right\| \quad (1.73)$$

Сделаем её «безразмерной». Для этого рассмотрим её значение при  $t=0$   $\hat{D}(0) \equiv \hat{D}$ , которое во всех физически интересных случаях невырождено, т.е. существует  $\hat{D}^{-1}$ . Матрица

$$\hat{\tilde{D}}(t) = \hat{D}^{-1} \hat{D}(t) \quad (1.74)$$

уже безразмерная. Рассмотрим интеграл по времени от  $\hat{\tilde{D}}(t)$ :

$$\hat{\tau} \equiv \int_0^{\infty} \hat{\tilde{D}}(t) dt \quad (1.75)$$

Матричные элементы матрицы  $\hat{\tau}$  можно рассматривать как характерные времена корреляций нашей системы. Матрица кинетических коэффициентов  $\hat{w}$  определяет скорость релаксационных процессов, которые должны быть малы по сравнению со скоростью затухания матрицы памяти. Легко видеть, что это эквивалентно требованию

$$\hat{w} \hat{\tau} \ll I \quad (1.76)$$

т.е. все матричные элементы произведения  $\hat{w} \hat{\tau}$  малы по сравнению с единицей.

*Упражнение (нетривиальное)*

*На основе общих уравнений (1.70a) и (1.70b) выведите уравнения Блоха, описывающие релаксацию компонент магнитного момента парамагнетика во внешнем магнитном поле.*

### 1.3.3. Простой пример немарковского поведения.

Вернёмся вновь к уравнению (1.66), описывающему движение пробной частицы в среде. Если масса этой частицы  $M \leq m$ , т.е. не может считаться большой по сравнению с массой частиц среды, то у нас нет оснований использовать марковское приближение (1.68). Рассмотрим модельную немарковскую ситуацию, дающую нетривиальные результаты, – случай экспоненциального затухания матрицы памяти:

$$K(\tau) = K_0 \exp\left\{-\frac{\tau}{\tau_0}\right\} \quad (1.77)$$

где  $\tau_0$  - время затухания матрицы памяти,

$$K_0 = \frac{1}{3kTM} \langle \vec{F}^2(0) \rangle - \text{начальное значение памяти.}$$

Умножим обе части уравнения (1.66) скалярно на начальное значение скорости частицы  $\vec{V} = \frac{1}{M} \vec{P}$ , и разделим на массу  $M$ . В результате получим

следующее уравнение для автокорреляционной функции скорость-скорость  $C_V(t) \equiv \langle \vec{V}(t) \vec{V}(0) \rangle$ :

$$\frac{d}{dt} C_V(t) = - \int_0^t K_0 \exp\left\{-\frac{\tau}{\tau_0}\right\} C_V(t-\tau) d\tau \quad (1.78)$$

где  $K_0 = \frac{1}{3kTm} \langle \vec{F}^2(0) \rangle$  начальное значение для памяти функции  $C_V(t)$

Уравнение (1.78) легко решается методом Лаплас - преобразований: правая часть (1.78) является свёрткой двух функций  $K(\tau) \equiv K_0 \exp\left\{-\frac{\tau}{\tau_0}\right\}$  и  $C_V(t - \tau)$ . Поэтому Лаплас - преобразование уравнения (1.78) имеет простой вид:

$$p\hat{C}_V(p) - C_V(0) = -\hat{K}(p)\hat{C}_V(p) \quad (1.79)$$

где  $\hat{f}(p) = \int_0^{\infty} f(t) \exp\{-pt\} dt$  – стандартное обозначение для Лаплас - образа функции  $f(t)$ ,  $C_V(0) = \langle V^2 \rangle$  – среднеквадратичное значение скорости пробной частицы.

Уравнение (1.79) является линейным уравнением для  $\hat{C}_V(p)$ , решая его, находим:

$$\hat{C}_V(p) = \frac{\langle V^2 \rangle}{p + \hat{K}(p)} \quad (1.80)$$

Интересующую нас корреляционную функцию  $C_V(t)$  находим по формуле Меллина:

$$C_V(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{x-i\infty}^{x+i\infty} \exp\{pt\} \hat{C}_V(p) dp \quad (1.81)$$

Лаплас - образ функции памяти легко вычисляется:

$$\hat{K}(p) = \frac{\tilde{K}_0}{p + \frac{1}{\tau_0}} \quad (1.82)$$

Далее, используя соотношения (1.80), (1.81) и теорему о вычетах, находим интересующую нас корреляционную функцию

$$C_V(t) = \langle V^2 \rangle \exp\left\{-\frac{t}{2\tau_0}\right\} \left\{ \operatorname{ch}\left(\frac{\sqrt{1-4\tilde{K}_0\tau_0^2}}{2\tau_0}t\right) + \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{\sqrt{1-4\tilde{K}_0\tau_0^2}}{2\tau_0}t\right)}{\sqrt{1-4\tilde{K}_0\tau_0^2}} \right\} \quad (1.83)$$

### Упражнение

Восстановите опущенные выкладки между соотношениями (1.80) и (1.83).

Мы видим, что спад автокорреляционной функции  $C_V(t)$  в общем случае неэкспоненциальный. Причём поведение качественно меняется в зависимости от величины безразмерного параметра  $4\tilde{K}_0\tau_0^2$ . Можно выделить три следующих режима.

1. Короткие времена корреляций, когда

$$4\tilde{K}_0\tau_0^2 \ll 1 \quad (1.84)$$

Разлагая гиперболические синус и косинус в правой части соотношения (1.83), получим:

$$C_V(t) = \langle V^2 \rangle \left[ \exp\{-\tilde{K}_0\tau_0 t\} (1 + \tilde{K}_0\tau_0^2) - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0}\right\} \tilde{K}_0\tau_0^2 \right] \quad (1.85)$$

При временах  $t \ll \tau_0$  спад неэкспоненциален, однако в целом  $C_V(t)$ , в силу соотношения (1.84), изменяется мало. При  $t \gg \tau_0$  в соотношении (1.85) доминирует первая экспонента, затухающая с характерным временем релаксации

$$\tau_V = \frac{1}{\tilde{K}_0\tau_0} = \frac{3kTm}{\tau_0 \langle \bar{F}^2 \rangle} \quad (1.86)$$



Легко заметить, что этот предел коротких времён корреляций, с точностью до величин порядка  $\tilde{K}_0 \tau_0^2$  совпадает с результатами марковского приближения, разобранный в разделе 3.1.

### Упражнение

1. *Опираясь на результаты разделов 3.1. и 3.3., найдите «микроскопическое» выражение для коэффициента трения.*
2. *Какому движению соответствует поведение  $C_V(t)$  при  $t \ll \tau_0$ ? Какую физическую интерпретацию вы можете дать времени  $\tau_0$ ?*

2. При  $\tilde{K}_0 \tau_0^2 = 1/4$  спад корреляционной функции  $C_V(t)$  неэкспоненциальный, время релаксации  $C_V(t)$  в два раза длиннее, чем время затухания автокорреляционной функции силы Ланжевена  $\tau_0$ .

3. Сильно немарковский предел

$$4\tilde{K}_0 \tau_0^2 \gg 1 \tag{1.87}$$

В этом пределе подрадикальные выражения в соотношении (1.83) становятся отрицательными, гиперболические синус и косинус превращаются в обычные, а поведение  $C_V(t)$  можно охарактеризовать как затухающие биения:

$$C_V(t) = \langle V^2 \rangle \exp\left\{-\frac{t}{2\tau_0}\right\} \left\{ \cos \omega_0 t + \frac{\sin \omega_0 t}{2\omega_0 \tau_0} \right\} \tag{1.88}$$

$$\text{где } \omega_0 = \sqrt{\tilde{K}_0} = \sqrt{\frac{\langle \tilde{F}^2(0) \rangle}{3kTm}}$$

Характерная частота  $\omega_0$  может рассматриваться как частота локальных колебаний. Обратите внимание, что характерное время спада  $C_V(t)$   $2\tau_0$  длиннее, чем время затухания функции памяти. Отметим, что формула (1.88) качественно верно описывает затухание автокорреляционной

функции  $C_V(t)$  в реальных жидкостях, для которых характерно наличие затухающих биений.

*Упражнение.*

1. Докажите точное соотношение

$$\langle r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t (t - \tau) \langle \vec{V}(\tau) \vec{V}(0) \rangle d\tau \quad (1.89)$$

где  $\langle r^2(t) \rangle$  - среднеквадратичное смещение частицы

2. пользуясь результатами, полученными выше, убедитесь, что диффузионное поведение

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (1.90)$$

имеет место в любом случае при  $t \rightarrow \infty$ , даже в сильно немарковском пределе.

3. Выведите формулу Кубо-Грина

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{V}(t) \vec{V}(0) \rangle dt \quad (1.91)$$

4. Убедитесь, что соотношение Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{\zeta}$$

$$\text{где } \zeta = \frac{1}{3kT} \int_0^\infty \langle F^Q(0) F^Q(t) \rangle dt$$

справедливо во всех случаях, а не только для броуновских частиц.

## Литература

1. Zwanzig R. J. Chem. Phys. **33**, p.1338 (1960);
2. Zwanzig R. Phys. Rev. **124**, p.985 (1961);
3. Mori H. Progr. Theor. Phys. **34**, p.765 (1965);
4. Mori H. Progr. Theor. Phys. **33**, p.423 (1965);
5. Zwanzig R. Ann. Rev. Phys. Chem. **16**, p.67 (1965);
6. Форстер Д. *Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции*. М.: Атомиздат 1980;
7. Wang C.H. *Spectroscopy of Condensed Media*. Academic Press, Orlando 1985;
8. Hansen J.P. and McDonald I.R. *Theory of Simple Liquids, 2<sup>nd</sup> edu.* Academic Press, London 1986;
9. Балееску Р. *Равновесная и неравновесная статистическая механика, т. 1 и 2*. М.: Мир 1978;
10. Резибуа П., де Ленер М. *Классическая кинетическая теория жидкостей и газов*. М.: Мир 1980;
11. Berne B.J., Pecora R. In: *Dynamic Light Scattering, ed. Berne B.J.* John Wiley, N.Y. 1976;
12. Balucani U. and Zoppi M. *Dynamics of the Liquid State*. Clarendon Press, Oxford 1994.